

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-260553

(43)Date of publication of application : 18.11.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

H01M 8/04

(21)Application number : 60-101343

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 15.05.1985

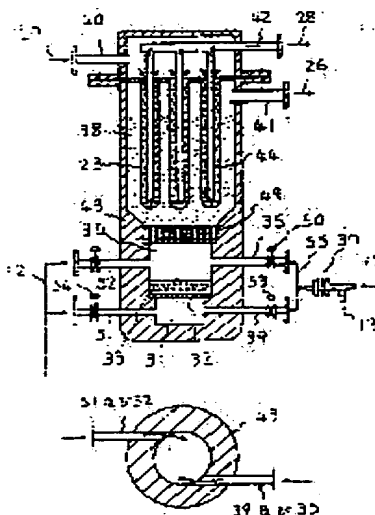
(72)Inventor : SHIMADA KAZUNARI
NAGANUMA YOSHIO

(54) FUEL QUALITY IMPROVING DEVICE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the temperature of generated hot air and improve heat conductive efficiency regardless of the bearable temperature of a combustion catalyst, by burning combustible fuel, which is not yet burned, in a honeycomb plate with a high heat-resistance.

CONSTITUTION: The cathode exhaust gas 15 and an auxiliary fuel 13 are premixed through an orifice plate 37, fed to a gas introducing chamber 31 through a gas feeding pipe 39, and then fed to a gas combustion chamber 34 through a gas feeding pipe 35, while the feeding ratio is controlled by a valve 50. In the same manner, the anode gas feeding pipe 51 and to the gas combustion chamber 34 through a gas feeding pipe 52. The combustible gas fed to the gas introducing chamber 31 is burned at a combustion catalyst layer 33, whose temperature is maintained at 700~900° C by controlling the amount of the anode exhaust gas through a control valve 54, and the amount of the auxiliary fuel premix through a control valve 53. The combustible component which has not been burned in the combustion chamber is burned perfectly finally at a honeycomb plate 49. Therefore, a clean hot air at a specific temperature without unburned component can be produced, with no restriction of the heat-resistance of the combustion catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑬ Int.Cl.⁴H 01 M 8/06
8/04

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H
Z-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用燃料改質装置

⑯ 特 願 昭60-101343

⑰ 出 願 昭60(1985)5月15日

⑱ 発 明 者 島 田 一 成 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑱ 発 明 者 永 沼 義 男 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑳ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

発明の名称 燃料電池用燃料改質装置

特許請求の範囲

1. 改質される原料ガスが導入される改質反応管と、該改質反応管加熱用の熱風を発生する熱風発生部とがケーシング内に設けられてなる燃料電池用燃料改質装置において、前記熱風発生部は燃料電池アノード排ガスの一部、及び空気もしくは燃料電池カソード排ガスと予混合した補助燃料の一部が導入される燃焼触媒層と、該燃焼触媒層の燃焼ガス排出側に連設された燃料電池アノード排ガスの残り及び空気もしくは電池カソード排ガスと予混合した補助燃料の残りが導入される燃焼室とを備えたことを特徴とする燃料電池用燃料改質装置。

2. 前記燃焼室の燃料ガス排出側に、ハニカム板を設けたことを特徴とする特許請求範囲第1項記載の燃料電池用燃料改質装置。

3. 前記熱風発生部において、アノード排ガスおよび予混合補助燃料の旋回吹込管を有することを

特徴とする特許請求範囲第1項記載の燃料電池用燃料改質装置。

発明の詳細な説明

〔発明は利用分野〕

本発明は炭化水素を燃料とする燃料電池に採用される燃料電池用燃料改質装置に係り、特に反応管の加熱機構が改良された燃料電池用燃料改質装置に関するものである。

〔発明の背景〕

従来の改質装置は第1図のように(特願昭58-77879号に記載の第4図に同じ)炭化水素の水蒸気改質反応が吸熱反応であるため、反応管の外部から改質触媒層の給熱する必要があり、燃焼触媒を用いた熱風発生部を設けて給熱する方式が採用されていた。しかし、第1の問題点としてこの熱風発生部ではクリーンな熱風を得るため、未燃焼の可燃成分を完全燃焼するため熱風発生部出口に第2の燃焼触媒層を設けているが、この燃焼触媒の耐熱性に制約され、発生する熱風の温度を十分高くとることが難しい。燃焼触媒の耐熱温度は最

も高いものでも1200℃とされている。(日刊工業新聞、昭和59年7月13日、ランタン・ベータ・アルミナ系燃焼触媒に関する記事)。

反応管中の改質触媒温度を通常800℃に保持して炭化水素の水蒸気改質反応を進行させる。このため反応管への伝熱機構を考えた場合、熱風温度は反応管材質の許容温度範囲であれば、高い方が好ましい。すなわち下式のように、熱風温度と反応管温度との温度差 ΔT が大きい程、単位伝熱面積当りの伝熱量は大きくなり、伝熱面積を小さくできるので反応器

$$Q = h_0 \cdot A \cdot \Delta T$$

Q : 伝熱量 (kcal / h)

h_0 : 伝熱係数 (kcal / m² · h · °C)

ΔT : 温度差 (°C)

A : 伝熱面積 (m²)

をコンパクト化でき、また負荷急変時の改質触媒層の温度回復時間を短縮できる。

このため反応管材料の耐熱性を考慮して、熱風温度は燃焼触媒の耐熱温度より高い1200℃ないし

1400℃の方が好ましい。

第2の問題点として天然ガスを補助燃料として用いる場合、負荷急変時(例えば負荷25%→100%、1分間で追従させる場合)、第1の燃焼触媒層において空気と予混合されて供給される天然ガスの燃焼率の低下がみられる。

これは、負荷急変に際し、一時間に空気と予混合した天然ガスの予熱温度が低下し、天然ガスの触媒燃焼の安定燃焼温度(520℃)以下になるためである。

以上のように、燃焼触媒の耐熱温度より高いクリーンな熱風を得るための工夫及び負荷急変時における補助燃料の天然ガスの燃焼率低下防止については、従来の装置には配慮されていなかった。

更に可燃ガスと酸素との混合が均一でないため燃焼触媒層に局部燃焼部(ホットスポット)が発生し、そこでは温度が触媒の耐熱温度以上となるため触媒活性の低下現象がみられ、これらの改善も配慮されていなかった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、反応管加熱用熱風発生部において、アノード排ガスの一部を燃焼触媒層の上流側に供給し、更に熱風発生部出口にハニカム板を設けることにより、補助燃料の安定燃焼及び燃焼触媒の耐熱温度以上の温度を有するクリーンな熱風を発生させ熱効率の高い燃焼改質装置を提供することにある。

〔発明の概要〕

熱風発生部において、空気もしくはカソード排ガス(通常10%の酸素を含有する)と予混合した補助燃料を安定して燃焼触媒層で燃焼させるには、燃焼触媒層の温度を常時、補助燃料の安定触媒燃焼温度以上に保持する必要がある。一般に用いられる代表的な補助燃料の触媒燃焼における安定燃焼温度を実験的に測定した結果、天然ガス510℃、LPG290℃、メタノール100℃、水素90℃であった。

特に、安定燃焼温度が比較的高い天然ガスを補助燃料とした場合、負荷急変時に予熱温度や流量の急激な変動に伴い、燃焼触媒層温度が変動し、

時には失火するなどのトラブルを経験した。そこで触媒燃焼における安定燃焼温度の比較的低い(90℃で水素に着目し、これを含有するアノード排ガスの一部を燃焼触媒層の上流側に供給し、補助燃料を安定に燃焼できるよう燃焼触媒層の温度を600℃以上に保つように工夫した。

更に、環境保全の上からクリーンな熱風を得るため燃焼ガス中の未燃成分を後燃焼すること、更に反応管への熱伝達を効果的に行うため熱風発生部の出口ガス温度を反応管材料の許容値内で高める必要がある。しかし従来の方法では燃焼触媒の耐熱性に制約され、燃焼触媒の耐用温度以上の熱風を発生することは難しかった。そこで、実験的に検討した結果断面がハニカム状又は格子状の多層の薄壁からなるハニカム板が保温性及び保炎性がよく後燃焼器として有用であることを見出した。

ハニカム板の耐用温度はジルコニアや炭化硅素を主材料としたものは1400℃以上である。ガスの通過時間を十分とるには、ハニカム板の厚さは

1000以上のものがよい。

本発明は、空気もしくはカソード排ガスと補助燃料との混合ガス及びアノード排ガスの一部を燃焼触媒層に導入して触媒燃焼させる。その際の燃焼温度は600℃以上で、しかも燃焼触媒の耐用温度以下になるよう補助燃料及びアノード排ガスの供給量を調節する。次いで燃焼触媒層に連設した燃焼室で、残りのアノード排ガス及び予混合補助燃料を燃焼させ、続いて出口に設けたハニカム板で未燃ガスを完全燃焼させて所定温度のクリーンな熱風を発生させ、この熱風を改質反応の加熱源として用いるよう構成したものである。

なお触媒層に連設された燃焼室の温度が600℃以上あれば、補助燃料はいずれも気相燃焼を開始することができる。

アノード排ガス（水素含有率30～40%）とカソード排ガス（酸素含有率10%）とを別々に供給するようにしたのは、両者を混合した場合混合ガス中の水素濃度は5～10%となり可燃範囲に入る恐れがあり、混合ガスの逆火を防止するた

一方コンプレッサ18からの空気19は燃料電池カソードに導かれ、ここで50%の酸素が消費され、温度220℃のカソード排ガス15は改質装置の熱風発生部30に導かれ、燃焼に必要な酸素源として用いられる。

第3図は改質反応部及び熱風発生部30から構成される燃料改質装置の構造を示す断面図である。

カソード排ガス15と補助燃料13とをオリフイス板37を介して予混合し、ガス供給管39を介してガス導入室31に、ガス供給管35を介してガス燃料室34に供給する。その供給割合はバルブ50により調節する。同様にアノード排出ガス12をガス供給管51を介してガス導入室31に、ガス供給管52を介してガス燃焼室34に供給する。ガス導入室に供給された可燃性ガスは燃焼触媒層33で燃焼し、触媒層33の温度を700～900℃に保持するよう、調節弁54を用いてアノード排ガス量を、調節弁53を用いて予混合補助燃料量を調する。この場合、水素1Vol%（対ガス導入室総ガス量）で75℃の温度上昇、

めである。またこの場合、ガス供給管から各々の排ガスを炉中心部に吹込むだけでは両ガスが十分に混合しないまま触媒層に供給され、燃焼触媒層に局部加熱部（ホットスポット）が生成する。そこでこれを防止するための炉の用周の接線方向に各々の排ガスを供給する旋回流吹込み管を設け、可燃ガスが触媒層に達する以前に酸素と十分混合するようにした。

〔発明の実施例〕

以下本発明の実施例を図面により説明する。

第2図は本発明の実施例に係る燃料電池システムの系統図である。炭化水素1にスチーム2を混合し、高温の改質炉に供給し水素リッチガスに改質する。次にシフトコンバータ5及び6に導いて改質ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に変換した後、燃料電池のアノード8の導入する。アノード8中で約80%の水素が消費される。未反応水素を含有するアノード排ガス12は多段燃焼方式の熱風発生部30に導かれる。13は補助燃料である。

メタンガス1Vol%で250℃の温度上昇となることを考慮してこれらの可燃ガスの供給割合を決める。この場合予混合ガスの補助燃料の濃度は可燃限界以下とし、逆火しない濃度とする。ガス燃焼室34では、燃焼触媒層33からの700～900℃の熱風により、ガス供給管35及び52から供給される可燃ガス成分は着火し、火炎燃焼を継続する。ガス燃焼室で未燃焼の可燃成分を更にハニカム板49で完全燃焼する。

これにより燃焼触媒の耐熱性に制約されることなく、未燃分を含まない、クリーンな所定温度の熱風を発生させることができる。

改質触媒23を充填した反応管を熱風発生部30からの高温ガスで加熱する。この場合熱伝達をよくするため、セラミックスボール38などの伝熱粒子を充填する方が好ましい。熱風は配管41を経て炉外に排出される。

改質される原料炭化水素はスチームと混合されて混合ガス27とされた後、反応管44に供給され、改質触媒23上で改質され、水素リッチな改

質ガス28として、改質ガス集合管42を経て次のコンバータに送られる。図中51, 52, 35, 39はガスの配管、43は耐火キヤスタブルである。

なお、アノード排ガス供給管51及び52、カソード排ガスと補助燃料との予混合ガス供給管35及び39はいずれも第4図に示すごとく、炉の円周の接線方向にガス供給管を設け、旋回流吹込みを行い、可燃ガスと酸素が十分混合し、均一濃度になるようにした。

実施例1

熱部発生部は(a)塔径200mm、高200mmのガス導入室31、(b)セラミックス製多孔板32で支持された塔径250mm、高さ100mmの燃焼触媒層(パラジウム-アルミナ系)33、(c)触媒を充てんしていないガス火炎燃焼室(塔径250mm、高さ300mm)34、(d)未燃焼の燃料成分を燃焼させるためハニカム板(塔径300mm、高さ200mm、ジルコニア系)49、(e)厚さ200mmの耐火断熱キヤスタブル43

850℃になった。補助燃料を含む予混合ガスの1/2及びアノード排ガスの1/2は、燃焼室34に供給され火炎燃焼した。未燃分はハニカム板49で燃焼され、温度1380℃の熱風が180Nm³/h発生した。熱風の残酸素濃度は2.2%であった。燃焼室34のガスを一部サンプリングし、未燃成分を分析して解析した結果、アノード排ガス中の水素は99.7%燃焼していたが、メタンガスの燃焼率は98%で2%が未燃であった。

ハニカム板49を通過後の熱風についてガス分析を行った結果、水素及びメタンとも燃焼率はほぼ100%で、未燃成分は検出されなかった。

なおアノード排ガス12及び補助燃料を含む予混合ガス55はいずれも旋回流吹込み管を介して、旋回流吹込みを行い、可燃ガスと酸素が十分混合し、均一濃度になるようにした。その結果第4図に示すように、炉の中心方向に吹込んでいた場合にはホットスポットの生成がみられたが、本発明の旋回流吹込みを行なう方法により、触媒の耐用温度以上になるホットスポットの生成がなくなり均

及びケーシング用鋼板(厚さ12mm)よりなる。

改質反応部は(a)ニッケル-アルミナ系改質触媒が充填されたインコイ製反応管44(外管4インチ管、内管1.5インチ管、管長1.5m)が5本挿入され、(b)反応管周辺には粒径5mmのセラミックボール38が充てんされ、塔径は400mm、耐火断熱キヤスタブル厚さ200mmである。

改質原料ガス(天然ガス+水蒸気)27は原料ガス供給管40を経て改質器に導入され、改質触媒層23で改質されたのち、改質ガス集合管42を経て、次のシフトコンバータに送られる。

運転操作は熱風発生部の圧力を6.0ataに保持し、300℃のカソード排ガス15(酸素13Nm³、窒素130Nm³/h、水蒸気15Nm³/h)と補助燃料13(メタン2.5Nm³/h)オリフィス板37を介して予混合し、ガス導入室31に予混合ガスの1/2を供給した。更に180℃アノード排ガス12(水素8Nm³/h、二酸化炭素9Nm³/h、水蒸気5.0Nm³/h)の1/2をガス導入室31に供給した。燃焼触媒層の温度は約

一燃焼が可能となり、触媒の熱劣化による触媒活性の低下を防ぐことができた。

実施例2

本発明では燃焼触媒の耐用温度より高い温度の熱風を得ることにより、従来法(特願昭58-77879号)より負荷急変時の改質触媒層の温度回復時間を短縮できた実施例を第5図に示す。負荷急変(1分間で、負荷が25%から100%に変化した)により改質器への原料供給量の増大により、吸熱量が増大し改質触媒の温度が低下し、改質ガス中の水素濃度が低下するため改質触媒層の温度をすみやかに回復させる必要がある。このため負荷急変後、直ちに補助燃料の供給量を増大させ熱風温度を高める。本発明では、反応管材料の耐熱性を考慮して1400℃の熱風を発生させて、負荷急変後の改質触媒温度を16分後に回復させた。これに対し、従来法では燃焼触媒の耐用温度を考慮して熱風の温度を1200℃に制限せざるを得ず、改質触媒温度の回復時間に25分を要した。このように、熱風温度が高い方が改質触媒温度の回復

時間を短縮でき、改質装置の負荷応答性を向上させる上で有利である。

〔発明の効果〕

本発明によれば、未燃の可燃成分を耐熱性の高いハニカム板で燃焼できるので、燃焼触媒の耐用温度に制約されることなく、発生する熱風の温度を高くとれるため、伝熱の効率がよくなり、装置のコンパクト化が負荷応答性の向上をはかることができる。更に低温着火(90℃)の可能な水素を含有するアノード排ガスを燃焼触媒層の上流側に供給し、燃焼触媒層の温度を600℃以上に保持できるので、メタンガスのような安定燃焼温度の高い(510℃)補助燃料を燃焼触媒層で安定燃焼させる効果がある。

ガスの供給を旋回流吹込み管を用いて行うことができるので、可燃ガスと酸素との混合が十分行われ、燃焼触媒層でのホットスポットの生成を抑制する効果がある。

図面の簡単な説明

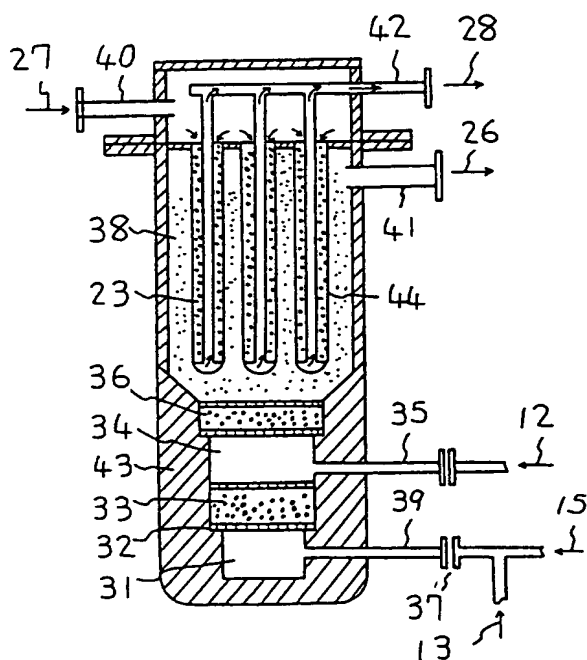
第1図は従来の燃料改質装置の断面図、第2図

は本発明の燃料電池システムの系統図、第3図は本発明による燃料改質装置の断面図、第4図はガスの旋回吹込み法によるホットスポット生成の抑制効果を示す図、第5図は改質装置の負荷応答性の比較例を示す図である。

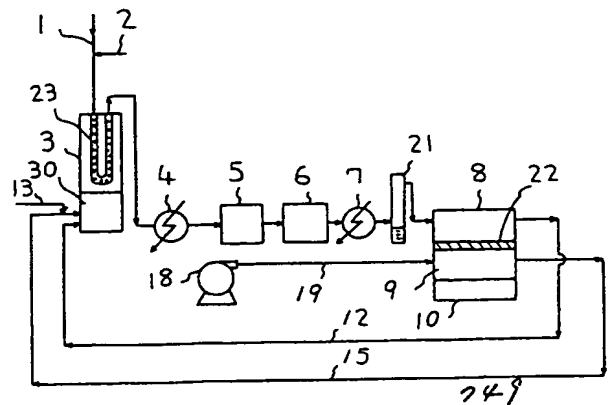
1…原料炭化水素、2…スチーム、3…改質器、5…高温コンバータ、6…低温コンバータ、8…燃料電池アノード、9…燃料電池カソード、12…アノード排ガス、13…補助燃料、15…カソード排ガス、23…改質触媒、27…原料ガス、28…改質ガス、31…ガス導入室、32…燃焼触媒、34…ガス燃料室、35、39…ガス供給管、49…ハニカム板、51、52…アノード排ガス供給管。

代理人 弁理士 小川勝男

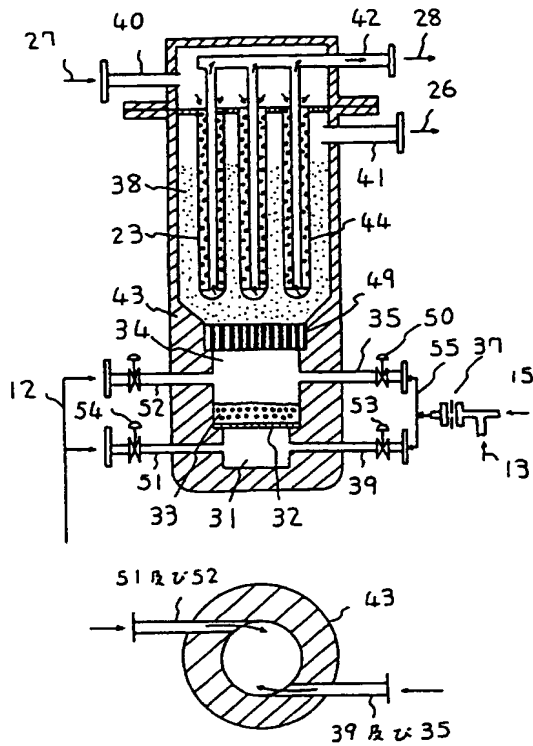
第1図



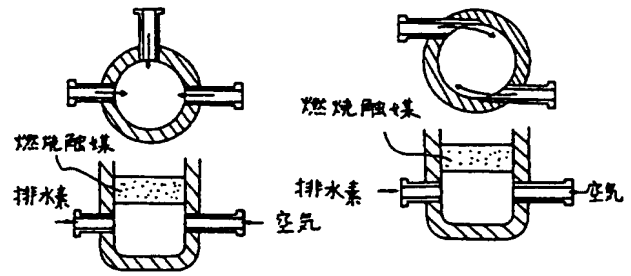
第2図



第 3 図



第 4 図



ホットスポットの生成
吹き込み方式改善による均一燃焼
⇒

可燃ガスの混合不良 可燃ガスの混合良好
☑ ホットスポット生成の抑制

第 5 図

